






COMPOSITION FOR CERAMIC AND METHOD FOR OBTAINING IT

Patent number: JP5330911
Publication date: 1993-12-14
Inventor: JIYANFURANSOWA BOOMAARU; MARUSERU BONKUURU; JIRU GASUNIE; RUI MANJIYORU
Applicant: RHONE POULENC CHIMIE; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE
Classification:
- international: C04B35/505; C04B35/50; (IPC1-7): C04B35/50; C04B35/46
- european: C04B35/505
Application number: JP19910131658 19910508
Priority number(s): FR19900005888 19900511

Also published as:

 EP0456541 (A)
 IE911616 (A1)
 FR2661904 (A)
 EP0456541 (B)
 PT97607 (B)

Report a data error h

Abstract not available for JP5330911

Abstract of corresponding document: **EP0456541**

Composition for ceramics based on yttrium oxide containing titanium oxide. This composition can be sintered to give a ceramic which is especially useful in the field of metallurgy.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-330911

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 4 B 35/50
35/46

Z

審査請求 有 請求項の数32(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平3-131658

(22)出願日 平成3年(1991)5月8日

(31)優先権主張番号 90-05888

(32)優先日 1990年5月11日

(33)優先権主張国 フランス(FR)

(71)出願人 390023135

ローヌープーラン・シミ

RHONE-POULENC CHIMI
E

フランス国92408クールブボワ、ケ・ポー
ル・ドゥーメ、25

(71)出願人 590000514

コミツサリア タ レネルジー アトミー
ク

フランス国パリ、リュ ドウ ラ フェデ
ラシオン、31-33

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミック用組成物及びそれを得る方法

(57)【要約】

【目的】 焼結セラミック体の製造に使用することがで
きる酸化イットリウム基材組成物を提供する。

【構成】 酸化イットリウム及び少なくとも1種の酸化
チタン、又は該酸化物の前駆物質から形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化イットリウム及び少なくとも1種の酸化チタン、又は該酸化物の前駆物質を含むことを特徴とする酸化イットリウム基材セラミック用組成物。

【請求項2】 酸化チタンが、 TiO_2 、及び（又は） Y_2TiO_5 、及び（又は） $Y_2Ti_2O_7$ 、であることを特徴とする請求項1に記載のセラミック用組成物。

【請求項3】 酸化イットリウム及び酸化チタン及び（或いは）混成イットリウム-チタン酸化物、酸化イットリウム及び酸化チタン前駆物質、又は共に酸化物前駆物質の形態にある酸化イットリウム及び酸化チタンを含むことを特徴とする請求項1に記載のセラミック用組成物。

【請求項4】 酸化チタン前駆物質がチタン塩又はチタンアルコールであり、そして酸化イットリウム及び酸化チタン前駆物質が水酸化物、修酸塩又は炭酸塩共沈物であることを特徴とする請求項3に記載のセラミック用組成物。

【請求項5】 $0.01 \sim 20$ 重量%の TiO_2 、及び $80 \sim 99.99$ 重量%の Y_2O_3 を含むことを特徴とする請求項1に記載のセラミック用組成物。

【請求項6】 $0.02 \sim 10$ 重量%の TiO_2 、及び $90 \sim 99.98$ 重量%の Y_2O_3 を含むことを特徴とする請求項2に記載のセラミック用組成物。

【請求項7】 酸化イットリウムと少なくとも1種の酸化チタンとを緊密に混合し、そして得られた混合物を必要に応じて乾燥することよりなることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のセラミック用組成物の製造法。

【請求項8】 酸化イットリウム及び酸化チタンが、 99% よりも高い純度を有することを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】 酸化物粉末が、平均直径が $1\mu m$ 以下になるような粒子寸法を有することを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項10】 酸化チタンが、一酸化チタン、セスキ酸化チタン、アナターゼ若しくはルチル型の二酸化チタン、又は混成酸化物 Y_2TiO_5 、及び（又は） $Y_2Ti_2O_7$ 、であってよいことを特徴とする請求項7～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】 均質混合物が乾式又は湿式ミリングによって作られることを特徴とする請求項7～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】 乾燥が $20 \sim 150^\circ C$ の温度で行われることを特徴とする請求項7～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】 (a) イットリウム及びチタン化合物の共沈物にかかる元素の可溶性塩の溶液から予備形成し、(b) 得られた共沈物を分離し、そして(c) 必要に応じて共沈物を焼成することよりなることを特徴とす

る請求項1～6のいずれか一項に記載のセラミック用組成物の製造法。

【請求項14】 可溶性イットリウム塩の溶液が硝酸塩、塩化物及び（又は）硫酸塩溶液であってよいことを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項15】 可溶性チタン塩が、塩化チタン、オキシ塩化チタン又は1～4個の炭素原子を含有する脂肪族アルコールから誘導されるチタンアルコールであってよいことを特徴とする請求項13又は14に記載の方法。

【請求項16】 塩が水性又は有機溶液状であることを特徴とする請求項14又は15に記載の方法。

【請求項17】 元素が、水酸化物、修酸塩又は炭酸塩の形態で共沈されることを特徴とする請求項13～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】 水酸化物の共沈が、その元素の可溶性塩の溶液に塩基性溶液を混合することによって行われることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項19】 反応媒体のpHが $9 \sim 12$ であることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項20】 修酸塩の共沈が、かかる元素の可溶性塩の溶液と修酸又はその塩とを混合することによって行われることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項21】 沈殿剤が修酸アンモニウムであることを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項22】 反応媒体のpHが $5.5 \sim 6$ であることを特徴とする請求項20又は21項に記載の方法。

【請求項23】 乾燥が $20 \sim 150^\circ C$ の温度で行われることを特徴とする請求項13～22のいずれか一項に記載の方法。

【請求項24】 焼成が $400 \sim 600^\circ C$ の温度で行われることを特徴とする請求項13～23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項25】 酸化イットリウムに少なくとも1種のチタン塩の溶液を含浸させ、次いで必要に応じて乾燥及び焼成操作を行なうことを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のセラミック用組成物の製造法。

【請求項26】 チタン塩が、塩化チタン、オキシ塩化チタン又は1～4個の炭素原子を含有する脂肪族アルコールから誘導されるチタンアルコールであってよいことを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項27】 乾燥が $20 \sim 150^\circ C$ の温度で行われ、そして焼成が $400 \sim 600^\circ C$ の温度で行われることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項28】 Y_2O_3 として表わして約 $80 \sim 99.99$ 重量%のイットリウム及び TiO_2 として表わして約 $0.01 \sim 20$ 重量%のチタンより本質上なることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物から製造した焼結セラミック体。

【請求項29】 Y_2O_3 として表わして約 $90 \sim 9$

9. 98重量%のイットリウム及び TiO_2 として表わして約0.02~10重量%のチタンより本質上なることを特徴とする請求項28に記載の焼結セラミック体。

【請求項30】 4. 50g/cm³よりも高い密度を有することを特徴とする請求項28又は29に記載の焼結セラミック体。

【請求項31】 4. 78g/cm³よりも高い密度を有することを特徴とする請求項30に記載の焼結セラミック体。

【請求項32】 密度が、1,300~1,700℃の温度での焼結後に得られることを特徴とする請求項30又は31に記載の焼結セラミック体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックの製造向けの組成物に関する。また、本発明は、それを得るための方法及びそれを焼結セラミック体の製造に使用することに関する。

【0002】

【発明の背景】酸化イットリウムをセラミック用の粉末として単独で使用しても、緻密化の間に結晶生長があまり急速に起こるために満足なセラミックを得ることが不可能である。次いで、この物質は、極めて高い温度で一般には1,700℃よりも高い温度で焼結されなければならない。例えば荷重下の焼結によって又は加熱下の等圧圧縮によって供給される外圧の助けを借りないと、密度は、理論の約95%において結晶内多孔性によって制限されたままである。この残留多孔性及び粒度は、特性特に機械的特性に有害である。

【0003】発生する問題は、結晶生長プロセスに比較して緻密化プロセスを促進させることである。これによって、低温における高い密度、理論密度に近い最終密度及び向上したマイクロ構造を有するセラミックを得ることが可能になる。

【0004】

【発明の概要】それ故に、本発明の目的は、酸化イットリウム粉末の焼結性を促進する組成物を見い出すことである。

【0005】ここに本発明において、酸化イットリウム及び少なくとも1種の酸化チタン、又は該酸化物の前駆物質を含むことを特徴とする焼結セラミック体製造用の酸化イットリウム基材組成物が見い出され、そしてこれが本発明の課題を構成する。

【0006】酸化イットリウム及び酸化チタンの前駆物質とは、焼結セラミック体の製造条件下に酸化物相を生成することができるすべてのイットリウム又はチタン化合物（無機又は有機塩、水酸化合物及び類似物）を意味する。

【0007】酸化チタンとは、酸化チタン TiO_2 、及び（又は）混成 $Ti-Y$ 酸化物例えば Y_2TiO_5 、及び

（又は） Y_2TiO_5 、を意味する。

【0008】本発明によれば、酸化イットリウムの焼結間におけるチタンイオンの存在は、所定の焼結温度において酸化イットリウムの緻密化を容易にし且つ促進することが分かった。

【0009】換言すれば、本発明に従えば、酸化イットリウムのみを含有する粉末の焼結温度よりも低い焼結温度において所定の緻密化でセラミックを得ることが可能である。

【0010】

【発明の詳細な記述】 TiO_2 として表わしたチタンイオン及び Y_2O_3 として表わしたイットリウムイオンの割合は、広い範囲内で変動することができる。しかしながら、それらを次の割合で、即ち、

-0.01~20重量%の TiO_2 、

-80~99.99重量%の Y_2O_3 、

の割合で使用するのが適当である。好ましい組成物は、次のもの、即ち、

-0.02~10重量%の TiO_2 、

-90~99.98重量%の Y_2O_3 、

を含む。

【0011】本発明の課題である組成物は、焼結セラミック体の製造に向けられる。これは、本質的に製造法に関係する多数の形態を取ることができる。これらの製造法については以下で詳細に説明する。

【0012】この組成物はすべて酸化物であってよく、即ち、それは酸化イットリウム及び酸化チタンを単一酸化物の形態で又は随意として混成酸化物 Y_2TiO_5 、 Ti_2TiO_7 、の形態で含有することができる。

【0013】これは、酸化イットリウムと酸化チタンの前駆物質との混合物の形態であってもよい。また、共沈を用いる場合にはイットリウム及びチタンの両方が前駆物質の形態であることも可能である。すべての場合に、酸化物前駆物質は、焼結セラミック体を得るために、所望ならば予備焼成段階間か又は組成物の焼結間のどちらかでその対応する酸化物に転化される。

【0014】先に記載したように、本発明のセラミック用組成物は、様々の方法で製造することができる。

【0015】本発明の第一の別の形態は、“シャモット製造”技術よりなる。酸化イットリウムと少なくとも1種の酸化チタンとの均質な混合物が調製され、次いで必要ならば乾燥される。

【0016】本発明において使用される酸化イットリウムは、文献に記載される公知の製品である。これは、特に空気中において400~1,000℃の温度で水酸化イットリウム又はある酸素含有塩例えば硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、修酸塩及び酢酸塩を加熱することによって製造することができる[ボール・パスカル氏の“New Treatise on Inorganic Chemistry”のVol. VIIを参照されたい]。

【0017】使用される酸化イットリウムは、高純度好ましくは99%よりも高い純度を有するものが好ましい。

【0018】酸化チタンについて言えば、使用されるものは、一酸化チタン、セスキ酸化チタン又はアナターゼ若しくはルチル型の二酸化チタンであってよい。

【0019】また、チタンイオンを混成イットリウムチタン酸化物特に Y_2TiO_5 、及び $Y_2Ti_2O_7$ の形態で導入することも可能である。これらは、例えば、適当な割合の酸化チタンと酸化イットリウムとの混合物から約1,300℃でチャモット(Chamotte)を作ることによって得られる。

【0020】また、上記酸化物の混合物を用いることもできる。各酸化物の使用割合は、先に記載した如き重量%が存在するようなものである。

【0021】必要ならば、各酸化物粉末は、硬いアグロメレートを形成しないように破断される。それらの粒度範囲は、それらの平均直径が1μm以下になる程であるのが望ましい。粒度分析は、懸濁粒子の分布を測定する“Sediograph 5000D”測定器の助けを借りて実施される。

【0022】平均直径は、粒子の50重量%が平均直径よりも大きい又は小さい直径を有するような直径と規定される。

【0023】たいいていの場合に、所望の粒度の粉末を得るためにミリング(微粉碎)が実施されるが、これは湿式又は乾式で実施することができる。エアジェットミリングを使用することができるが、しかしたいいていの場合にミリングはこれらの技術において慣用される添加剤例えばミリング剤及び分散剤の存在下に又は不在下に通常の乾式で又は懸濁状態で行われる。

【0024】酸化物粉末のミリングは、好ましくは、水中において、又はアルコール例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール若しくはイソプロパノール又はアルデヒド或いはケトン例えばベンズアルデヒドのような有機液体中において、そして随意として例えばヘキサメタリン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、トリエタノールアミン、ポリアクリル酸アンモニウム、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の如きグリコールのような分散剤の存在下に懸濁状態で実施される。このミリング操作の終りに、40~80%の水又は有機液体を含有することができる混合物が得られる。次いで、これを乾燥によって除去するのが望ましい。

【0025】乾燥は、除去しようとする液体に依存しそしてたいいていの場合に20~400℃好ましくは20~150℃の間にある温度において実施される。この操作は、空気中において又は減圧下に例えば1~100mmHg(133.322Pa~13332.2Pa)の圧力下を実施することができる。これは、吹付技術を使用

して即ち上記範囲で選択される温度の熱い空気の流れ中に吹き付けることによって実施することができる。加熱時間は、除去しようとする液体の量及び用いる技術に左右される。それ故に、それは広い範囲例えば15分間~48時間の間を変動することができる。

【0026】本発明の他の具体例は、(a)イットリウム及びチタンの可溶性塩の溶液からこれらの元素の化合物の共沈を行ない、(b)得られた共沈物を分離し、次いで(c)必要に応じてそれを焼成する、ことからなる共沈法に従ってセラミック用組成物を製造することからなる。

【0027】本発明の方法の第一段階では、イットリウム及びチタンが共沈される。可溶性塩の出発溶液は、無機又は有機金属化合物の水性又は有機溶液であってよい。

【0028】有機溶剤に関して言えば、水と混和性のものが好ましくは1~4個の炭素原子を含有する脂肪族アルコール又は例えばエチレングリコール又はジエチレングリコールの如きグリコールが選択される。

【0029】出発するのに用いられる可溶性イットリウム塩の溶液は、好ましくは、イットリウムの硝酸塩、塩化物及び(又は)硫酸塩の溶液である。イットリウム塩は、焼成生成物中に出てくる可能性があるいかなる不純物も含有しないように選択される。99%よりも高い純度のイットリウム塩を使用するのが有益である。溶液中のイットリウム塩の濃度は本発明によれば厳密な因子でなく、これは広い範囲内で変動することができる。1リットル当たり0.2~4モルの濃度が好ましい。

【0030】チタン塩に関して言えば、用いることができる化合物の例としては、塩化チタン、オキソ塩化チタン、1~4個の炭素原子を含有する脂肪族アルコールから誘導されるチタンアルコール例えばチタンテトラメチラート、テトラエチラート、テトラn-プロピラート、テトライソプロピラート、テトラn-ブチラート及びテトライソブチラートが挙げられるが、これらに限定されるものではない。チタン塩は、好ましくは、イットリウム塩のように高純度のものから選択される。溶液中のチタン塩の濃度は厳密なものではなく、これも好ましくは1リットル当たり0.002~0.04モルの間を変動することができる。

【0031】上記の各化合物は任意の順序で混合されるが、この割合は先に規定した重量割合が得られるようなものである。

【0032】沈殿させることができるイットリウム及びチタンの化合物として、水酸化物、修酸塩及び炭酸塩を特に挙げることができる。

【0033】水酸化物の共沈は、可溶性塩の溶液を塩基性溶液と混合することによって行なうことができる。

【0034】使用される塩基性溶液は、特に、アンモニアの水溶液又は水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウ

ムの水溶液であってよい。アンモニアの水溶液を使用するのが好ましい。使用される塩基性溶液の規定度は、本発明に従えば厳密な因子ではない。これは広い範囲内を変動してよいが、しかしそれは1～5N好ましくは2～3Nの間であるのが有益である。

【0035】イットリウム及びチタンの可溶性塩の溶液に対する塩基性溶液の割合は、塩基の当量数がイットリウム及びチタンの当量数以上になるようでない。反応媒体のpHは厳密なものではなく、7～約14の間を変動することができる。それは、有益には、9～12の間である。反応媒体の温度は、一般には、10～95℃であるのが好ましい。イットリウム及びチタンの水酸化物の混成共沈物が得られる。

【0036】他の沈殿法は、特に修酸共沈法であってよい。イットリウム及びチタン塩の溶液は、上記の特性に従う。沈殿剤について言えば、使用するものは、無水又は含水形態の修酸又はその塩好ましくはアンモニウム塩であってよい。これは、結晶形態で又は水溶液の形態で用いることができる。この場合には、修酸として表わした濃度は、0.8～3モル/リットル好ましくは0.3～1モル/リットルの間を変動することができる。可溶性イットリウム及びチタン塩の溶液に対する修酸溶液の割合は、修酸の当量数がイットリウム及びチタンの当量数以上になるようなものである。化学量論的量の50%までに相当する過剰量を用いることができる。共沈は、10～95℃の温度において5.5～6のpHで行われる。イットリウム及びチタンの修酸塩の共沈物が得られる。

【0037】本法の第二段階は、得られた懸濁液から共沈物を分離することよりなる。この分離は、デカンテーション、ドレン、濾過及び(又は)遠心分離の如き通常の液固分離技術によって行なうことができる。

【0038】本発明の方法の別の具体例によれば、分離された共沈物は次いで水洗することができる。分離および随意としての洗浄後に得られる生成物は、次いで、上記の条件下に乾燥されることができる。乾燥温度は、好ましくは、20～150℃の間である。乾燥時間は、好ましくは、15分～48時間の間である。

【0039】乾燥生成物は、次いで、焼成することができる。焼成は、一般には、400～600℃の温度で行われる。焼成時間は、30分～24時間例えば好ましくは1～13時間の間を変動することができる。焼成時間は温度と関係し、これは焼成温度が高くなる程比例して短くなる。

【0040】本発明の更に他の具体例は、酸化イットリウムに加熱時に酸化物に分解することができる少なくとも1種のチタン塩(これは、単に酸化物前駆物質と称される)の溶液を含浸させる技術を用いることよりなる。上記の如く水性又は有機溶液に転化される上記の可溶性塩を酸化物前駆物質として用いることができる。酸化物

前駆物質溶液の濃度は、該前駆物質の溶解度に左右される。

【0041】実施に当って、含浸は、アルコール性媒体中での酸化イットリウムの碎解間に可溶性チタン塩を導入することによって、例えばテトラブチラート又はテトライソプロピラートの如き有機金属チタン化合物を導入することによって、そしてこの有機金属化合物を水の添加によって加水分解することによって実施することができる。次いで、懸濁した酸化物粉末は、シャモット製造技術の場合におけるように乾燥される。乾燥及び焼成は、先に記載した条件に従って行なうことができる。

【0042】各経路によって得られる本発明の組成物は、セラミック体の製造に向けられる。これらの粒度は、それらの平均直径が約1μm以下になり且つ粒度分布ができるだけ単峰形になるようなものであるのが好ましい。上記組成物は、一軸同圧圧縮の如き公知法によって又は他に注入若しくは射出によって成形加工される。次いで、成形体は、本発明に従って焼結セラミック体を形成するのに必要な緻密化を受けるように焼付けされる。

【0043】本発明の他の課題は、高い密度を有しそして酸化イットリウムとして表わして約80～99.99重量%のイットリウム及びTiO₂として表わして約0.01～20重量%のチタンより本質上なる焼結セラミック体を提供することである。

【0044】酸化イットリウムの理論密度は5.031g/cm³である。本発明の組成物から得られた焼結セラミック体は少なくとも4.50g/cm³の密度を有するが、これは、格子パラメーターの函数として測定した理論相対密度の90%に相当する相対密度を表わす。焼結セラミック体は、約90～99.98重量%の酸化イットリウム及び0.02～10重量%の酸化チタンからなる組成を有するのが有益である。

【0045】得られたセラミック体は、理論密度に極めて近い好ましくは4.78g/cm³よりも大きい密度を有するが、これは、理論相対密度の95～100%に相当する相対密度を表わす。

【0046】それ故に、成形加工後、得られた成形体は、温度が室温から1,700℃好ましくは室温から1,550℃の範囲にわたりそして温度が温度及び所望のミクロ構造に左右される期間にわたって1,300～1,550℃に達したときに維持されるような加熱サイクルの過程で焼結される。この温度のプラトー(plateau)の詳細については実施例を参照されたい。

【0047】中焼結温度において極めて高い密度が得られることに注目すべきである。イットリウムのみを焼結するのに必要とされる焼結温度と比較して、焼結温度の300～400℃の低下が順守される。

【0048】更に、焼結セラミック体は、過度の焼結生長なしに極めて良好なミクロ構造を示す。一例として、

10

20

30

40

50

走査電子顕微鏡でとった種々のセラミックの写真を示す図1及び図2（それぞれ、5,000及び10,000の倍率）を参照することができる。

【0049】第1図と第2図との比較から、上記の焼結添加剤の存在は得られるセラミックのミクロ構造を相当に向上させることが分かる。

【0050】本発明の組成物は、それらの良好な特性の結果として、特にセラミックの製造における原料として、アルミナの補強材として、ミリング用の媒体として使用することができる。また、これらは、冶金学の分野において特にルツボ及び液状金属のフィルターの製造に使用することができる。

【0051】次の実施例は本発明を例示するものであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例に与えられる百分率は、重量基準で表わされる。

【0052】例1～3

本例では、粉末酸化イットリウム及び酸化チタンを混合することによって本発明の組成物を調製した。400回転/分で回転するジルコンボールミル（Attritor）において、仕込量に相当する量で導入されたエタノール中

20

*

例	1	2	3
TiO ₂ の%	1	3	10
d	4.83	4.88	4.93
dr %	96%	97%	98%

【0055】表1において、dは得られたセラミックの相対強度（“Archimedes”の技術によって液体として脱イオン水を使用して測定）を表わし、そしてdrは二相Y₂O₃-Y₂TiO₅混合物の仮定の下で計算した理論密度の百分率として表わした相対密度である。

【0056】得られたセラミックは、良好なミクロ構造を有した。これは、実質上同じ形状の粒子を有し、そして1,500℃での焼結後に1～5μmで変動するそれらの寸法の均一な分布を示した。

【0057】例4～5

本例では、酸化イットリウム及び酸化チタンを含有する組成物を含浸技術によって調製した。50gの酸化イットリウムに50cm³のエタノールを混合した。次いで、TiO₂の0.2%に相当する0.425gのチ

* “Sedigraph”で測定して3.4μmの平均粒径を有し且つ99.99%の純度（発光体等級）を有するローヌ・ブーラン社製の酸化イットリウム、

—8.5μmの平均粒径を有し且つ99%以上の純度を有するアナターゼ型酸化チタンTiO₂、を混合した。

【0053】先ず、ミルに50gの酸化イットリウムを導入しそしてこれを60%の割合で使用したエタノール中において1時間ミリングした。次いで、酸化チタンを表1に記載の適当な量で加えそしてミリングを30分間行なった。水ポンプによって発生された減圧下に蒸発器で蒸発させることによってエタノール及び水を除去した。粉末形態の組成物が得られた。この粉末にふるい分け操作を施して直径が400μmよりも大きい凝集体を除去した。

【0054】次いで、これを150MPaの圧力でペレット化しそしてこれに焼結操作を施した。温度を20℃/分で1,000℃まで次いで3℃/分で1,500℃の焼結温度まで漸次的に上昇させた。この温度を3時間維持した。得られた結果を表1に記載する。

【表1】

40

ンテトラ—n—ブチラートを加えた。次いで、その全体に200回転/分で回転するジルコンボールミル（Attritor）においてミリング操作を15分間施した。次いで、10cm³の蒸留水を加えそしてミリング操作を1時間45分間続けた。水ポンプによって発生された減圧下に蒸発器で蒸発させることによってエタノール及び水を除去した。粉末形態の組成物が得られた。この粉末を100μmにおいてふるい分けした。

【0058】次いで、これを150MPaの圧力でペレット化しそしてこれに焼結操作を施した。温度を15℃/分で1,100℃まで次いで5℃/分で1,500℃の焼結温度まで漸次的に上昇させた。この温度を3時間維持した。得られた結果を表2に記載する。

【表2】

例	4	5
TiO ₂ の%	0.2	1
d	4.83	5.01
dr %	96.0%	99.5%

【0059】例6～7

本例では、酸化イットリウム及びY₂Ti₂O₇ から本発明の組成物を調製した。200回転/分で回転するジルコンボールミルにおいて、表IIIに記載の割合で導入したY₂O₃ 及びY₂Ti₂O₇ の混合ミリングをエタノール中で2時間実施した。水ポンプによって発生された減圧下に蒸発器で蒸発させることによってエタノール*

＊及び水を除去した。粉末が得られたので、これを100μmにおいてふるい分けした。

【0060】次いで、これを150MPaの圧力でペレット化した。例4～5の条件（焼結温度=1,500℃）下に焼結を実施した。結果を表3に記載する。

【表3】

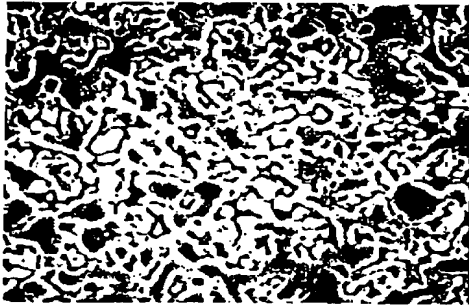
例	6	7
TiO ₂ の%	0.2	1
d	4.79	5.02
dr %	95.2%	99.8%

【図面の簡単な説明】

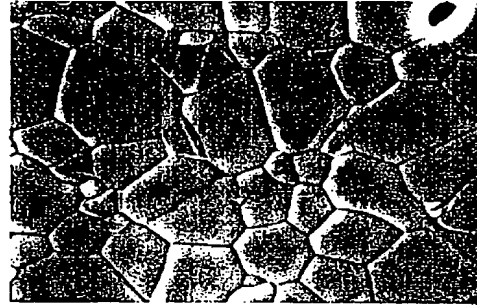
【図1】酸化イットリウムのみを1,500℃で焼結させてなるセラミックのミクロ構造を示す電子顕微鏡写真（5,000倍率）である。

【図2】例1に従って99%のY₂O₃ 及び1%のTiO₂ を含有する粉末を1,500℃で焼結させてなるセラミックのミクロ構造を示す電子顕微鏡写真（10,000倍率）である。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成3年7月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化イットリウム及び少なくとも1種の酸化チタン、又は該酸化物の前駆物質を含むことを特徴とする酸化イットリウム基材セラミック用組成物。

【請求項2】 酸化チタンが、 TiO_2 及び（又は） Y_2TiO_5 及び（又は） $Y_2Ti_2O_7$ であることを特徴とする請求項1に記載のセラミック用組成物。

【請求項3】 酸化イットリウム及び酸化チタン及び（或いは）混成イットリウム-チタン酸化物、酸化イットリウム及び酸化チタン前駆物質、又は共に酸化物前駆物質の形態にある酸化イットリウム及び酸化チタンを含むことを特徴とする請求項1に記載のセラミック用組成物。

【請求項4】 $0.01 \sim 20$ 重量%の TiO_2 及び $80 \sim 99.99$ 重量%の Y_2O_3 を含むことを特徴とする請求項1に記載のセラミック用組成物。

【請求項5】 酸化イットリウムと少なくとも1種の酸化チタンとを緊密に混合し、そして得られた混合物を必要に応じて乾燥することよりなることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のセラミック用組成物の製造法。

【請求項6】 酸化イットリウム及び酸化チタンが、99%よりも高い純度を有することを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】 酸化物粉末が、平均直径が $1 \mu m$ 以下になるような粒子寸法を有することを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項8】 酸化チタンが、一酸化チタン、セスキ酸化チタン、アナターゼ若しくはルチル型の二酸化チタン、又は混成酸化物 Y_2TiO_5 及び（又は） $Y_2Ti_2O_7$ であってよいことを特徴とする請求項5～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】 均質混合物が乾寸又は湿式ミリングによって作られることを特徴とする請求項5～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】 乾燥が $20 \sim 150^\circ C$ の温度で行われることを特徴とする請求項5～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】 （a）イットリウム及びチタン化合物の共沈物にかかる元素の可溶性塩の溶液から予備形成し、（b）得られた共沈物を分離し、そして（c）必要に応じて共沈物を焼成することよりなることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のセラミック用組成物の製造法。

【請求項12】 可溶性イットリウム塩の溶液が硝酸塩、塩化物及び（又は）硫酸塩溶液であってよいことを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項13】 可溶性チタン塩が、塩化チタン、オキシ塩化チタン又は1～4個の炭素原子を含有する脂肪族アルコールから誘導されるチタンアルコラートであってよいことを特徴とする請求項11又は12に記載の方法。

【請求項14】 元素が、水酸化物、修酸塩又は炭酸塩の形態で共沈されることを特徴とする請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】 水酸化物の共沈が、その元素の可溶性塩の溶液に塩基性溶液を混合することによって行われることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項16】 修酸塩の共沈が、かかる元素の可溶性塩の溶液と修酸又はその塩とを混合することによって行

われることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項17】 乾燥が20～150℃の温度で行われることを特徴とする請求項11～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】 焼成が400～600℃の温度で行われることを特徴とする請求項11～17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】 酸化イットリウムに少なくとも1種のチタン塩の溶液を含浸させ、次いで必要に応じて乾燥及び焼成操作を行なうことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のセラミック用組成物の製造法。

【請求項20】 チタン塩が、塩化チタン、オキシ塩化チタン又は1～4個の炭素原子を含有する脂肪族アルコールから誘導されるチタンアルコラートであってよいことを特徴とする請求項19に記載の方法。 *

*【請求項21】 乾燥が20～150℃の温度で行われ、そして焼成が400～600℃の温度で行われることを特徴とする請求項19に記載の方法。

【請求項22】 Y_2O_3 として表わして約80～99.99重量%のイットリウム及び TiO_2 として表わして約0.01～20重量%のチタンより本質上なることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物から製造した焼結セラミック体。

【請求項23】 Y_2O_3 として表わして約90～99.98重量%のイットリウム及び TiO_2 として表わして約0.02～10重量%のチタンより本質上なることを特徴とする請求項22に記載の焼結セラミック体。

【請求項24】 $4.50 g/cm^3$ よりも高い密度を有することを特徴とする請求項22又は23に記載の焼結セラミック体。

【手続補正書】

【提出日】平成5年6月10日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】酸化イットリウムのみを1,500℃で焼結させてなるセラミック材料の組織を示す電子顕微鏡写真(5,000倍率)である。 *

※【図2】例1に従って99%の Y_2O_3 及び1%の TiO_2 を含有する粉末を1,500℃で焼結させてなるセラミック材料の組織を示す電子顕微鏡写真(10,000倍率)である。

【手続補正3】

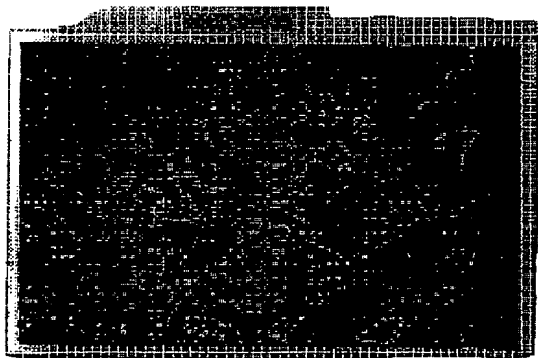
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

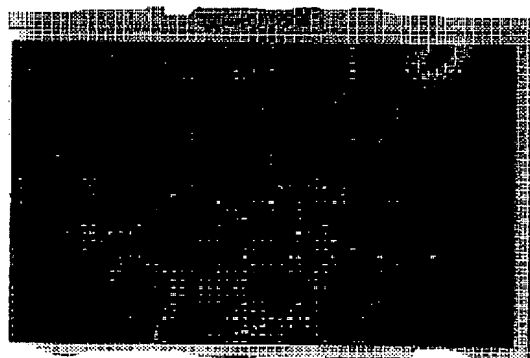
【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 ジャンフランソワ・ボーマール
フランス国リモージュ、リュ・モンジュ、
12

(72)発明者 マルセル・ボンクール
フランス国バリ、リュ・マルサルラン、22

(72)発明者 ジル・ガスニエ
フランス国リモージュ、リュ・サントクレ
ール、5

(72)発明者 ルイ・マンジョル
フランス国クールブボワ、リュ・ド・ラブ
ルーボワール、12